

铁氮化合物稳定性和弹性性能的第一性原理研究

杨扬¹, 余春²

(1.苏州工业职业技术学院, 苏州 215104; 2.上海交通大学, 上海 200240)

摘要:目的 计算分析 ζ -Fe₂N 和 ϵ -Fe₃N 两种铁氮化合物的结构稳定性和弹性性能。方法 采用第一性原理模拟计算方法。结果 两种物相的理论晶格常数与实验值吻合较好, 且两者的形成能均为负值。通过两种物相的单晶弹性常数获取了相应的多晶弹性性能, 所计算体模量 (B)、剪切模量 (G) 和杨氏模量 (E) 均高于实验值。 ϵ -Fe₃N 多晶弹性性能的计算值与实验值存在一定的比例关系, 约为 1.3 : 1, 这个比例也适用于 γ' -Fe₄N 的体模量。两种物相的 B/G 比值分别为 2.63 和 2.16。结论 ζ -Fe₂N 和 ϵ -Fe₃N 具有一定的热力学稳定性。两者的剪切模量和杨氏模量接近或优于钢, 且具有一定的塑性。两种物相的弹性各向异性与它们的晶体结构密切相关。

关键词: 铁氮化合物; 晶体; 第一性原理; 形成能; 弹性性能; 各向异性

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)02-0063-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.02.010

First-principles Study of Phase Stability and Elastic Properties of Iron Nitrides

YANG Yang¹, YU Chun²

(1.Suzhou Institute of Industrial Technology, Suzhou 215104, China; 2.Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: The work aims to calculate and analyze structural stability and elastic properties of two kinds of iron nitrides, ζ -Fe₂N and ϵ -Fe₃N. First principles were adopted to simulate calculation method. The theoretical lattice constants of two phases coincided with well with the experimental ones, and the formation energy of two phases was negative. Corresponding polycrystal elastic properties were acquired based on monocystal elastic constants of two phases. The calculated bulk modulus (B), shear modulus (G) and Young's modulus (E) were all higher than the experimental ones. There was a certain proportional relationship between calculated and experimental values of ϵ -Fe₃N polycrystal elastic property approximately at 1.3 : 1, which was applicable to bulk modulus of γ' -Fe₄N. The B/G ratio of ζ -Fe₂N and ϵ -Fe₃N was 2.63 and 2.16 respectively. ζ -Fe₂N and ϵ -Fe₃N are provided with certain degree of thermodynamic stability. The shear modulus and Young's modulus of two phases are close to or superior to those of steel, and the B/G values indicate their ductile nature. The elastic anisotropy of two nitrides is closely related to their crystal structures.

KEY WORDS: iron nitrides; crystals; first-principles; formation energy; elastic property; anisotropy

铁氮化合物不仅具有优异的磁性能, 还具有良好的耐磨性、抗氧化性和耐腐蚀性。铁氮化合物可通

过液体渗氮^[1]、气体渗氮^[2]、离子渗氮^[3]等方式形成于钢铁表面, 也可以真空镀膜的方式沉积于金属表

收稿日期: 2016-08-29; 修订日期: 2016-11-21

Received: 2016-08-29; Revised: 2016-11-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51105251)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation (51105251)

作者简介: 杨扬 (1982—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为表面处理和焊接。

Biography: YANG Yang (1982—), Male, Ph.D., Research focus: surface treatment and welding.

面^[4-5], 成为金属基体的保护层, 从而改善其耐磨性和耐腐蚀性能。

作为表面保护材料, 铁氮化合物的力学性能是体现其综合性能的一项重要指标。Niewa 等人^[6]通过原位 X-射线衍射实验研究了 ϵ -Fe₃N_{1+x} 相在不同压力下的性质演变, 从而推得 ϵ -Fe₃N_{1+x} 相的体模量。Takahashi 等人^[7]利用纳米压痕技术获取了 γ' -Fe₄N 薄膜的杨氏模量, 约为 157~159 GPa。可以发现, 铁氮化合物的力学性能虽可通过实验测试方法获取, 但难度和复杂性较大, 如单相材料不易获取、测试设备要求较高等。然而, 随着计算机性能的不断提升和计算材料学的飞速发展, 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法已可以获取铁氮化合物的低温力学性能, 且与实验结果吻合较好^[8]。

在铁氮化合物系列中, ζ -Fe₂N 和 ϵ -Fe₃N 是两种重要的室温相。Zhang 等人^[9]采用第一性原理方法计算研究了 ϵ -Fe₃N 晶体的结构稳定性和弹性性能, 但未对其多晶弹性性能的各向异性进行分析。史耀君^[8]模拟计算了 Fe₁₆N₂、 γ' -Fe₄N 和 ϵ -Fe₃N 的弹性性能, 并从二维角度分析了 ϵ -Fe₃N 杨氏模量的各向异性。此外, 国内外对 ζ -Fe₂N 晶体稳定性和力学性能方面的理论研究很少。故本文采用第一性原理方法对 ζ -Fe₂N 和 ϵ -Fe₃N 晶体的稳定性和弹性性能进行了模拟计算, 并从三维角度对它们的弹性各向异性进行了分析。

1 理论模型与计算方法

本文采用 ζ -Fe₂N 和 ϵ -Fe₃N 的实验晶体结构数据作为模拟计算的初始设定值, ζ -Fe₂N^[10]属正交晶系, 空间群 *Pbcn*; ϵ -Fe₃N^[11]属六方晶系, 空间群 *P6₃22*。

模拟计算采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法^[12], 电子间交换关联作用的处理利用 Perdew-Burke-Ernzerhof 广义梯度近似 (PBE-GGA)^[13]。Fe 和 N 原子的价电子组态分别为: Fe3d⁶4s² 和 N2s²2p³。结构优化的收敛条件为: 每个原子的能量收敛精度为 5.0×10^{-6} eV, 原子间相互作用力的收敛精度为 0.1 eV/nm, 最大应力的收敛精度为 0.02 GPa, 最大位移的收敛精度为 5.0×10^{-5} nm。然后, 利用优化的晶体结构计算弹性性能。

2 结果及分析

2.1 ζ -Fe₂N 和 ϵ -Fe₃N 晶体的结构稳定性

经结构优化后, 可获得两种晶体的晶格常数, 如表 1 所列。可以发现, ζ -Fe₂N 和 ϵ -Fe₃N 晶格常数的理论值均略小于实验值, 理论值与实验值的最大

偏差分别为 2.66%和 1.5%, 符合 GGA 泛函的计算规律。

晶体的结合能常用来表征晶体结构的稳定性, 晶体结合能的绝对值越大, 表明其结构越稳定。铁氮化合物的结合能 H_c 可表示为:

$$H_c = [E_{A_mB_n}^T - (mE_A^{\text{Atom}} + nE_B^{\text{Atom}})] / (m+n) \quad (1)$$

式中: $E_{A_mB_n}^T$ 为 A_mB_n 超晶胞的总能量; E_A^{Atom} 和 E_B^{Atom} 分别为 A 和 B 两种单质中单个原子的平均能量; m 和 n 分别为超晶胞中 A 和 B 的原子数量。根据公式 (1) 可计算 ζ -Fe₂N 和 ϵ -Fe₃N 的结合能, 分别为 -6.586 eV 和 -6.354 eV。

表 1 ζ -Fe₂N 和 ϵ -Fe₃N 晶体的晶格常数、结合能和形成能
Tab.1 The lattice constants, cohesive energy and formation energy of ζ -Fe₂N and ϵ -Fe₃N crystals

	<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	H_c/eV	H_f/eV
ζ -Fe ₂ N	43.19	54.29	47.18	90	90	90	-6.586	-0.247
Exp. ^[10]	44.37	55.41	48.43	90	90	90		
ϵ -Fe ₃ N	46.28	46.28	43.01	90	90	120	-6.354	-0.209
Exp. ^[11]	46.92	46.92	43.67	90	90	120		

晶体的形成能是体现晶体形成难易程度的重要指标。铁氮化合物的形成能 H_f 可表示为:

$$H_f = [E_{A_mB_n}^T - (mE_A + nE_B)] / (m+n) \quad (2)$$

式中: $E_{A_mB_n}^T$ 为 A_mB_n 超晶胞的总能量; E_A 和 E_B 分别为 A 和 B 两种单质中单个原子的平均能量; m 和 n 分别为超晶胞中 A 和 B 的原子数量。通过公式 (2) 可获得 ζ -Fe₂N 和 ϵ -Fe₃N 的形成能, 如表 1 所示。两者的形成能均为负, 表明它们都具有一定的热力学稳定性。

2.2 ζ -Fe₂N 和 ϵ -Fe₃N 晶体的弹性性能

弹性常数可细分为弹性刚度常数和弹性柔顺常数, 两者均表示为弹性体在单位应力下所发生的应变, 但前者为弹性体刚度的一种量度, 而后者为弹性体柔性的一种量度。晶体的弹性常数与其结构的对称性密切相关, 对于不同晶系, 独立弹性常数的个数不同。

对于 ζ -Fe₂N 晶体, 其理论弹性刚度常数 c_{ij} (GPa) 为: $c_{11}=365.5$, $c_{22}=396.0$, $c_{33}=396.6$, $c_{44}=102.1$, $c_{55}=124.4$, $c_{66}=114.1$, $c_{12}=224.2$, $c_{13}=226.2$ 和 $c_{23}=169.8$; 相应的弹性柔顺常数 s_{ij} (GPa) 为: $s_{11}=5.4$, $s_{22}=3.9$, $s_{33}=4.0$, $s_{44}=9.8$, $s_{55}=8.0$, $s_{66}=8.8$, $s_{12}=-2.1$, $s_{13}=-2.2$ 和 $s_{23}=-0.5$ 。同样, 所计算的 ϵ -Fe₃N 晶体的弹性刚度常数: $c_{11}=342.6$, $c_{33}=370.6$, $c_{44}=122.2$, $c_{12}=150.3$ 和 $c_{13}=170.5$; 弹性柔顺常数: $s_{11}=4.1$, $s_{33}=4.0$, $s_{44}=8.2$, $s_{12}=-1.1$ 和 $s_{13}=-1.4$ 。

2.3 ζ -Fe₂N 和 ε -Fe₃N 多晶弹性性能

基于上述弹性常数, 可利用 Voigt-Reuss-Hill 平均法获取材料的多晶弹性性能^[14], 如体模量和剪切模量, Voigt 界限为所求模量的上限, Reuss 界限为模量的下限, Hill 界限为 Voigt 界限和 Reuss 界限的均值。

ζ -Fe₂N 体模量与剪切模量的 Voigt 界限(B_V 和 G_V , GPa) 和 Reuss 界限(B_R 和 G_R , GPa) 分别为^[15]:

$$B_V = [c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})] / 9 \quad (3)$$

$$G_V = [c_{11} + c_{22} + c_{33} + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66}) - (c_{12} + c_{13} + c_{23}) / 15] \quad (4)$$

$$B_R = \Delta \div [c_{11}(c_{22} + c_{33} - 2c_{23}) + c_{22}(c_{33} - 2c_{13}) - 2c_{33}c_{12} + c_{12}(2c_{23} - c_{12}) + c_{13}(2c_{12} - c_{13}) + c_{23}(2c_{13} - c_{23})] \quad (5)$$

$$G_R = \frac{5}{4} \frac{c_{44}(c_{11} - c_{12})[(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2]}{3c_{44}(c_{11} - c_{12})B_V/2 + [c_{44} + (c_{11} - c_{12})/2][(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2]} \quad (10)$$

通过两种铁氮化合物的体模量与剪切模量的 Voigt 界限和 Reuss 界限, 可计算出相应模量的 Hill 界限(B_H 和 G_H , GPa):

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (11)$$

进而可推出两种化合物的杨氏模量(E , GPa) 和泊松比(ν):

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (12)$$

$$\nu = \frac{3B_H - E}{6B_H} \quad (13)$$

表 2 列出了两种化合物的多晶弹性性能。可以发现, 所计算的体模量、剪切模量和杨氏模量都高于相应的实验值^[6]。铁氮化合物属于强相关体系, 结构中

$$G_R = 15 \div \{4[c_{11}(c_{22} + c_{33} + c_{23}) + c_{22}(c_{33} + c_{13}) + c_{33}c_{12} - c_{12}(c_{12} + c_{23}) - c_{13}(c_{13} + c_{12}) - c_{23}(c_{23} + c_{13})] / \Delta + 3(1/c_{44} + 1/c_{55} + 1/c_{66})\} \quad (6)$$

$$\text{其中, } \Delta = c_{13}(c_{12}c_{23} - c_{13}c_{22}) + c_{23}(c_{12}c_{13} - c_{23}c_{11}) + c_{33}(c_{11}c_{22} - c_{12}^2)。$$

ε -Fe₃N 体模量与剪切模量的 Voigt 界限和 Reuss 界限可表示为^[16]:

$$B_V = [2(c_{11} + c_{12}) + c_{33} + 4c_{13}] / 9 \quad (7)$$

$$G_V = (7c_{11} - 5c_{12} - 4c_{13} + 2c_{33} + 12c_{44}) / 30 \quad (8)$$

$$B_R = \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}} \quad (9)$$

铁原子的 d 轨道电子具有一定的运动特性, 而 GGA 泛函具有一定的局限性, 对电子间交互作用进行计算时, 不能对 d 轨道电子很好处理, 从而造成计算值偏高。故此, 在采用 GGA 泛函计算铁氮化合物的弹性性能时, 需要进行一定的修正, GGA+U 可能是一种有效途径^[8]。

此外, 两种化合物多晶弹性性能的计算值与实验值的比值均接近 1.3。为验证这一比例的适用性, 本文还计算了 γ -Fe₄N 的多晶弹性性能, 所获得体模量为 211.46 GPa, 与实验值 155 GPa^[17]的比值为 1.36, 也接近 1.3。将两种化合物多晶弹性性能的计算值按 1.3:1 的比例修正后, 得到 ζ -Fe₂N 的剪切模量和杨氏模量分别为 78 GPa 和 207.7 GPa, ε -Fe₃N 的两种模量值分别为 80.7 GPa 和 209.6 GPa, 两种化合物的相应理论计算值均接近或优于钢, 如表 2 所示。

表 2 ζ -Fe₂N 和 ε -Fe₃N 的弹性性能
Tab.2 Elastic properties of ζ -Fe₂N and ε -Fe₃N

物相	计算方法	B_V /GPa	B_R /GPa	B_H /GPa	G_V /GPa	G_R /GPa	G_H /GPa	E /GPa	ν	B/G
钢 ^a				167			79	200	0.3	
ζ -Fe ₂ N	GGA ^b	266.5	266.1	266.3	104.0	98.8	101.4	270.0	0.33	2.63
ε -Fe ₃ N	GGA ^b	226.5	225.6	226.0	105.7	104.0	104.9	272.5	0.30	2.16
Exp. ^[6]				172			78	203	0.32	2.21
Cal.	GGA ^[8]			228.4			99.3	260.2	0.31	2.30
	GGA ^[9]			170.9			97.3	245.3	0.26	1.76

注: a 表示平均值(室温条件), b 表示本工作。

Pugh^[18]提出, 如果一种材料的 $B/G > 1.75$, 其将表现为延展性; 若 $B/G < 1.75$, 则表现为脆性。根据表 2 可知, 所计算的两种化合物的 B/G 值均大于 1.75, 分别为 2.63 和 2.16, 故它们都具有一定的延展性, 且两者中 $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 的延展性较好。

由于晶体结构和对称性的差异, 两种化合物的弹性性能存在各向异性, 且各具特点。晶体的弹性各向异性可以利用三维曲面来体现, $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 杨氏模量的各向异性可表示为^[19]:

$$\frac{1}{E} = l_1^4 s_{11} + 2l_1^2 l_2^2 s_{12} + 2l_1^2 l_3^2 s_{13} + l_2^4 s_{22} + 2l_2^2 l_3^2 s_{23} + l_3^4 s_{33} + l_2^2 l_3^2 s_{44} + l_1^2 l_3^2 s_{55} + l_1^2 l_2^2 s_{66} \quad (14)$$

同理, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 杨氏模量的各向异性可表示为^[19]:

$$\frac{1}{E} = (1 - l_3^2)^2 s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_3^2 (1 - l_3^2) (2s_{13} + s_{44}) \quad (15)$$

式中: l_1 、 l_2 和 l_3 分别对应于 x 、 y 和 z 轴的方向余弦。

$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 为正交结构, 对称性较低, 其杨氏模量在三维空间中的各向异性十分显著, 如图 1 所示。 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 为六方结构, 对称性较高, 其杨氏模量在 x - y 平面内为各向同性, 但沿 z 轴方向各向异性比较明显, 如图 2 所示。

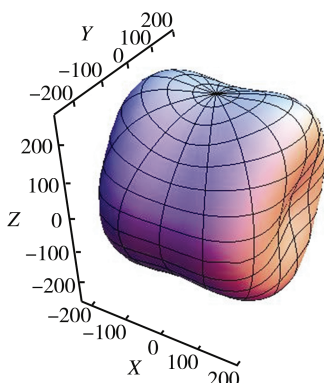


图 1 $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 弹性模量在三维方向上的各向异性
Fig.1 The directional dependence of Young's Modulus for $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$

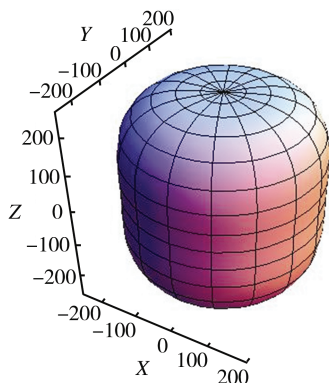


图 2 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 弹性模量在三维方向上的各向异性
Fig.2 The directional dependence of Young's Modulus for $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$

3 结论

1) $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 和 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 的理论晶格常数与实验值吻合较好, 两者的形成能均为负, 表明它们都具有一定的热力学稳定性。

2) $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 和 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 的理论 B 、 G 和 E 均高于实验值, 对于 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, 其理论值与实验值存在一定的比例关系, 约为 1.3:1, 这个比例也适用于 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 的 B 。 $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 和 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 的 B/G 值分别为 2.63 和 2.16, 均大于 1.75, 故两种材料都表现为塑性。

3) 根据 $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 和 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 杨氏模量的三维分布, 可发现两种化合物的弹性各向异性与它们的晶体结构密切相关。

参考文献:

- [1] 高志恒, 付扬帆. 32Cr₂Mo₂NiVNb 钢盐浴氮化工艺[J]. 表面技术, 2015, 44(10):68—73.
GAO Zhi-heng, FU Yang-fan. Salt-bath Process for 32Cr₂Mo₂NiVNb Steel[J]. Surface Technology, 2015, 44 (10): 68—73.
- [2] 陈立奇, 颜培庆, 姬俊祥. 42CrMo 钢零件的气体渗氮[J]. 热处理, 2016, 31(2):33-36.
CHEN Li-qi, YAN Pei-qing, JI Jun-xiang. Gas Nitriding of 42CrMo Steel Parts[J]. Heat Treatment, 2016, 31(2):33—36.
- [3] 李成涛, 赵彦芬, 方可伟, 等. 离子渗氮马氏体不锈钢的微观组织与腐蚀行为[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(6): 210—214.
LI Cheng-tao, ZHAO Yan-fen, FANG Ke-wei, et al. Microstructure and Corrosion Behavior of Nitrided X₁₂Cr₁₃ Martensitic Stainless Steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(6): 210—214.
- [4] TAYAL A, GUPTA M, PANDEY N, et al. Effect of Al Doping on Phase Formation and Thermal Stability of Iron Nitride Thin Films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 650: 647—653.
- [5] NAITO M, UEHARA K, TAKEDA R, et al. Growth of Iron Nitride Thin Films by Molecular Beam Epitaxy[J]. Journal of Crystal Growth, 2015, 415(8):36—40.
- [6] NIEWA R, RAU D, WOSYLUS A, et al. High-pressure, High-temperature Single-crystal Growth, Ab Initio Electronic Structure Calculations, and Equation of State of $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(2): 392—398.
- [7] TAKAHASHI T, BURGHAUS J, MUSIC D, et al. Elastic Properties of $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ Probed by Nanoindentation and Ab Initio Calculation[J]. Acta Materialia, 2012, 60(5): 2054—2060.
- [8] 史耀君. 铁氮化合物的第一性原理研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.

- SHI Yao-jun. First-principles Study of Fe-N Compound[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2012.
- [9] ZHANG W H, LV Z Q, SHI Z P, et al. Electronic, Magnetic and Elastic Properties of ϵ -phases Fe_3X (X=B, C, N) from Density-functional Theory Calculations[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2012, 324(14): 2271—2276.
- [10] RECHENBACH D, JACOBS H. Structure Determination of ζ - Fe_2N by Neutron and Synchrotron Powder Diffraction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 235(1): 15—22.
- [11] JACOBS H, RECHENBACH D, ZACHWIEJA U. Structure Determination of γ' - Fe_4N and ϵ - Fe_3N [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 27(30): 15—22.
- [12] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First Principles Methods Using CASTEP[J]. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 2005, 220(5/6): 567—570.
- [13] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865—3868.
- [14] HILL R. The Elastic Behavior of a Crystalline Aggregate[J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1952, 65(5): 349—354.
- [15] WATT J P. Hashin-Shtrikman Bounds on the Effective Elastic Moduli of Polycrystals with Orthorhombic Symmetry[J]. *Journal of Applied Physics*, 1979, 50(10): 6290—6295.
- [16] WATT J P, PESELNICK L. Clarification of the Hashin-Shtrikman Bounds on the Effective Elastic Moduli of Polycrystals with Hexagonal, Trigonal, and Tetragonal Symmetries[J]. *Journal of Applied Physics*, 1980, 51(3): 1525—1531.
- [17] ADLER J F, WILLIAMS Q. A High-pressure X-ray Diffraction Study of Iron Nitrides: Implications for Earth's Core[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2005, 110(B1): 01203.
- [18] PUGH S F. Relations Between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals[J]. *Philosophical Magazine*, 1954, 45(367): 823—843.
- [19] NYE J F. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*[M]. Oxford: Oxford University Press, 1985.